






METHOD OF WATER- AND OILPROOF TREATMENT WITH NEW FLUOROCOPOLYMER**Patent number:** JP6122870**Publication date:** 1994-05-06**Inventor:** ANDORE DOUSAN**Applicant:** ATOCHEM**Classification:****- international:** C09K3/18; C08F8/00; C08F220/22; C08F220/34; C08F220/38;
C08F226/10; C09D133/16; C09D139/06; D06M15/356;
D21H17/34**- european:****Application number:** JP19910066813 19910329**Priority number(s):** FR19800003566 19800219**Also published as:** EP0034527 (A1)
 US4366299 (A1)
 SU1155161 (A1)
 JP56131612 (A)
 FR2476097 (A1)

more >>

Abstract not available for JP6122870

Abstract of corresponding document: **US4366299**

The invention relates to fluorinated copolymers and their application to the waterproofing and oil-resistance treatment of various substrates. These copolymers comprise by weight: (a) 35 to 98% of a monomer or monomers of the formula: in which Rf is a perfluoro radical, Q is an oxygen or sulfur atom, B is a bivalent chain linked to Q by a carbon atom, one of the symbols R is a hydrogen atom and the other a hydrogen atom or an alkyl radical: (b) 1 to 15% of a monomer or monomers of the formula: in which B' is an alkylene radical, R' is a hydrogen atom or an alkyl radical, R1 is an alkyl, hydroxyethyl or benzyl radical, R2 is a hydrogen atom or an alkyl, hydroxyethyl or benzyl radical or R1 and R2, together with the nitrogen atom, form a heterocyclic radical: (c) 1 to 50% of a monomer or monomers of the formula: (III) in which R3, R'3, R4 and R5 are hydrogen atoms or alkyl radicals; and possibly (d) up to 10% of any other monomer. These copolymers are particularly well adapted to the waterproofing and oil-proofing of paper and similar articles.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-122870

(43) 公開日 平成6年(1994)5月6日

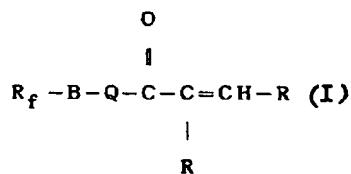
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|---------------|------------------------|
| C 0 9 K 3/18 | 1 0 3 | 8318-4H | | |
| C 0 8 F 8/00 | M J B | 7308-4 J | | |
| 220/22 | MMT | 7242-4 J | | |
| | | 7199-3B | | |
| | | | D 2 1 H 3/38 | |
| | | | D 0 6 M 15/21 | |
| | | | 審査請求 有 | 発明の数 1 (全 15 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平3-66813
 (62) 分割の表示 特願昭56-22862の分割
 (22) 出願日 昭和56年(1981)2月18日
 (31) 優先権主張番号 8 0 0 3 5 6 6
 (32) 優先日 1980年2月19日
 (33) 優先権主張国 フランス (F R)

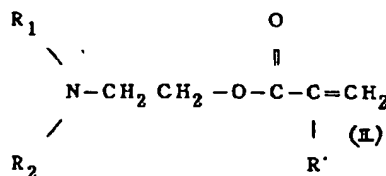
(71) 出願人 591063361
 ブクツク プロデュイ シミク ユジヌ
 クールマン
 フランス国クルベボワ, プラス ド イリ
 5 エ 6, トウル マンハツタン
 ラ デフエンス 2
 (72) 発明者 アンドレ ドウサン
 フランス国クレルモン, プリנקール, リ
 ュ ドウ ラツク 17 ベー
 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 新規フッ素化共重合体による防水及び防油処理方法

(57) 【要約】 (修正有)
 【構成】 (a) 35～98重量%の一般式

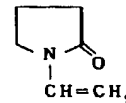


(式中、R_f はペルフルオロ基を；Qは酸素または硫黄原子を；Bは二価鎖を；記号Rの1つはHを、他はHまたはアルキル基を表す) を有する1種またはそれ以上の多フッ素化単量体、(b) 1～15重量%の一般式



(式中、R₁ 及びR₂ がメチル基であるか、またはR₁ がtert-ブチル基であってR₂ がHであり、R' はHま

たはメチル基である) を有する1種またはそれ以上の単量体、(c) 1～50重量%の

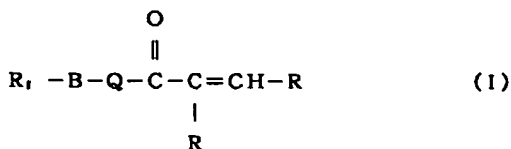


を有するN-ビニルピロリドン、及び(d) 10重量%までのこれ以外の単量体を共重合させ、得られるランダム共重合体を酸で塩化することにより製造されるフッ素含有ランダム共重合体を、種々の基体に塗布してなる基体の防水処理および防油処理方法。

【効果】 優れたサイジング強度と極めて良い撥水および撥油性を紙等の基体に付与できる。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 (a) 35~98重量%の一般式

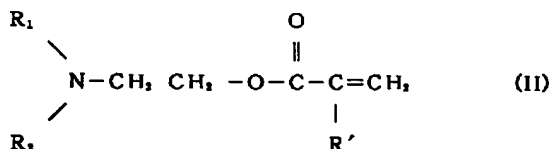


(式中、

R₁ は2個から20個までの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のペルフルオロ基を表わし、
Qは酸素または硫黄原子を表わし、
Bは炭素原子によりQに結合しており、1個またはそれ以上の酸素、硫黄および/または窒素原子を有すること※

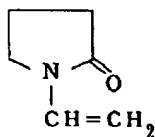
※ができる二価鎖を表わし、

記号Rの1つは水素原子を表わし、他は水素原子または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を表わす)を有する1種またはそれ以上の多フッ素化単量体、
(b) 1~15重量%の一般式



(式中、R₁ 及びR₂ がメチル基であるか、またはR₁ がtert-ブチル基であってR₂ が水素であり、R' は水素またはメチル基である)を有する1種またはそれ以上の単量体、(c) 1~50重量%の一般式

【化1】



を有するN-ビニルピロリドン、及び(d) 任意に10重量%までの式(I)、(II)または(III)の単量体以外の単量体を水混和性の溶媒または水混和性溶媒混合物中で一緒に共重合させ、得られるランダム共重合体を酢酸、蟻酸またはプロピオン酸で塩化することにより製造される塩化されたフッ素含有ランダム共重合体を、種々の基体、特に紙、板紙および類似の製品に塗布することからなる基体の防水処理および防油処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、種々の基質、たとえば織物、皮革、木材、不織材料、金属、コンクリートおよび特に紙ならびに同様な製品を被覆加工および含浸するために、フッ素を含有する新規な共重合体を使用し、基質を撥油性および撥水性にする方法に関する。

【0002】多数のフッ素誘導体はこれらの性質を得るためにすでに提案されている。しかし、これらの誘導体は織物および皮革では良い性質を有しているけれども、紙および同様な材料でこれらと同じ性質を得るためには、受け入れうる実用的性能を得るためには非常に多量の活性物質(すなわち、炭素に結合するフッ素の比率)を使用する必要がある。

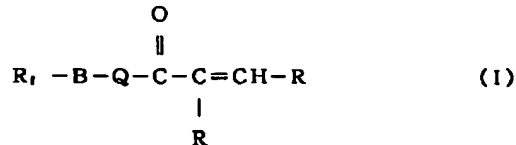
【0003】フランス特許第1,172,664号および第2,022,351号、ならびに米国特許第3,907,576号では、紙に

特に適合する生成物としてクロム錯体が提案されている。これら錯体は紙および同様な製品に効果的な撥油性を付与するけれども、緑色であり、それらを適用する基質にこの色を着色する欠点を有しており、かくしてその使用を限定するポリフルオロアルキル、またはシクロアルキルフォスフェート(フランス特許第1,305,612号、第1,317,427号、第1,388,621号、第2,055,551号、第2,057,793号および第2,374,327号、米国特許第3,083,224号および第3,817,958号、ならびにドイツ特許第2,405,042号)およびヒドロキシプロピルポリフルオロアルキルフォスフェート(米国特許第3,919,361号)を製紙の際に使用することもまた提案されている。これらの生成物は紙に良い撥油性を付与するけれども、他方に、いかなる防水性も付与することはない重大な欠点を有している。この理由のため、これらの生成物で処理した紙は水性製品に対しては保護作用を有しない。更にこれらの生成物はサイジング力を有しておらず、そしてサイジング剤の効率を極めて大きく低下させ、かくして、筆記および印刷への適応性を妨害する。

【0004】その上、ペルフルオロ脂肪族アクリル酸またはメタクリル酸エステルおよびジアルキルアミノアルキルアクリル酸またはメタクリル酸エステル(米国特許第4,147,851号)の塩化し、そしてN-酸化した共重合体による紙および同様な製品の処理が提案されている。それにもかかわらず、それらが適用される紙および同様な製品に良い撥油性を付与するためには、これら共重合体を高い付与量の活性材料と共に使用しなければならない。その上、それらは極めて弱い撥水性を付与するのみである。

【0005】今回、本発明者の研究室において、紙および同様な製品に適用する時、単に少量の付着したフッ素で卓越したサイジング強度と極めて良い撥水および撥油性の両者を付与し、それによりこれら生成物で処理した

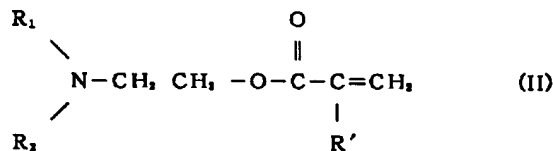
紙および同様な製品は真実の“防水効果” (barrier effect to water) および“防溶剤効果” (barrier effect to organic solvents) を示す、すなわち、それらは水性または油性原体の液体、脂肪および多くの有機溶剤の浸透を防止することを発見した。この他に先に述べた*



(式中、R₁ は2個から20個まで、好ましくは4個から16個までの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のペルフルオロ基を表わし、Qは酸素または硫黄原子を表わし、Bは炭素原子によりQに結合しており、1個またはそれ以上の酸素、硫黄および/または窒素原子を有することができる二価鎖を表わし、記号Rの1つは水素原子※

*ものように他の非常に種々の基質に適用する時、これら新規な生成物は基質に極めて良い撥水および撥油性を付与する。

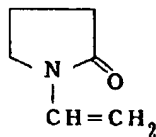
【0006】本発明の生成物は(a) 35~98重量%、好ましくは69~93重量%の一般式



(式中、R₁ 及びR₂ がメチル基であるか、またはR₁ がtert-ブチル基であってR₂ が水素であり、R' は水素またはメチル基である) を有する1種またはそれ以上の単量体、(c) 1~50重量%、好ましくは2~20重量%の一般式

【0007】

【化2】



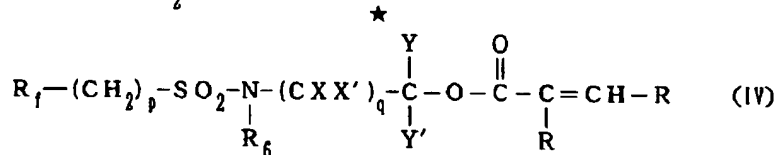
※を表わし、他は水素原子または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を表わす) を有する1種またはそれ以上の多フッ素化単量体、(b) 1~15重量%、好ましくは5~11重量%、そして特に7~10重量%の一般式

★【0008】を有するN-ビニルピロリドン、及び(d) 任意に10重量%まで、好ましくは5重量%までの、式(I)、(II)または(III)の単量体以外の単量体を水混和性の溶媒または水混和性溶媒混合物中で一緒に共重合させ、得られるランダム共重合体を酢酸、蟻酸またはプロピオン酸で塩化されたフッ素含有ランダム共重合体である。

【0009】式(I)の多フッ素化単量体は、好ましくは、式

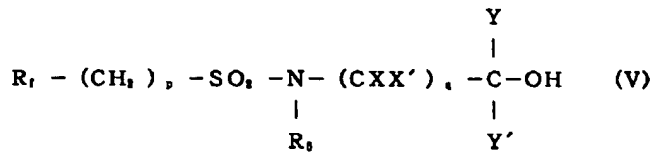
【0010】

【化3】

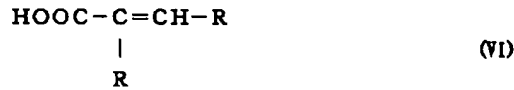


【0011】(式中、R₁ およびRは上記と同じ意味を有し、pは1から20まで、好ましくは、2または4に等しい整数を表わし、qは1から4まで、好ましくは1または2に等しい整数を表わし、R₂ は水素原子、または1個から10個までの炭素原子を有するアルキル基(好ましくはメチル)、5個から12個までの炭素原子を有するシクロアルキル基、2個から4個までの炭素原子を有するヒドロキシルアルキル基、または1個から6個

までの炭素原子を有するアルキル基により置換されていてもよいアリール基を表わし、X、X'、YおよびY'は同じか、または異なっており、それぞれは水素原子、または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を表わす) に該当するものである。これらの単量体は既知の方法、たとえばフランス特許第2,034,142号に記述されている式



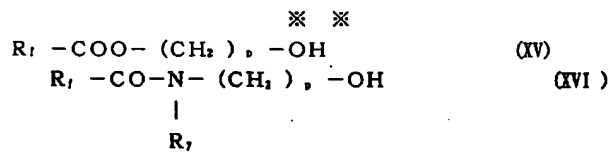
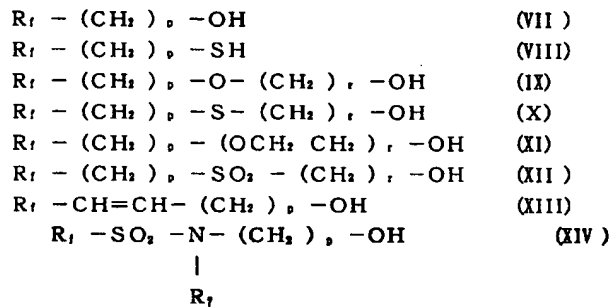
の該当するアルコールを、式



のアルケンモノカルボン酸、たとえば、アクリル酸、モノメタクリル酸およびクロトン酸により、酸触媒、たとえば硫酸、またはp-トルエンスルホン酸の存在で、エステル化して製造してもよい。式(VI)のアルケンモノカルボン酸の代わりに、そのエステル、無水物またはハ*

10 *ロゲン化物もまたは使用してもよい。実際のおよび経済的理由で、異なるR₁基を有する式(IV)の単量体の混合物を使用するのが特に有利である。

【0012】あげてもよい式(I)の多フッ素化単量体の他の例は式(VI)の酸と式



(式中、R₁ およびpは上記と同じ意味を有し、R₂ は水素原子、または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を表わし、rは1から20まで、好ましくは1から4までの整数である。)を有するアルコールおよびチオールとのエステルである。

【0013】更に詳細にあげてもよい式(II)の単量体の例は次のアミノアルコール、2-ジメチルアミノ-エタノール、2-ジエチルアミノ-エタノール、2-ジプロピルアミノ-エタノール、2-ジイソブチルアミノ-エタノール、N-t-ブチル-N-メチルアミノ-エタノール、2-モルホリノ-エタノール、N-メチル-N-ドデシルアミノ-エタノール、N-エチル-N-オクタデシルアミノ-エタノール、N-エチル-N-(2-エチル-ヘキシル)-2-アミノ-エタノール、2-ベリジノ-エタノール、2-(1-ピロリジニル)-エタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジエチルアミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、4-ジエチルアミノ-1-ブタノール、4-ジイソブチルアミノ-1-ブタノール、1-ジメチルアミノ-2-ブタノール、4-ジエチルアミノ-2-ブタノール、2-t-ブチルアミノ-エタノール、

30 ールのアクリレートおよびメタクリレートである。これらのエステルは、たとえば、米国特許第2,138,763号に記述されている方法で製造してもよい。

【0014】更に詳細にあげてもよい式(III)の単量体の例はN-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドンおよびN-ビニル-3, 3-ジメチル-2-ピロリドンがあり、N-ビニル-2-ピロリドンが好ましい。

【0015】本発明の範囲内で使用してもよい他の単量体(d)は;

—ハロゲン化され、またはされていない低級オレフィン炭化水素、たとえば、エチレン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロおよびジクロロ-ブタジエン、フルオロおよびジフルオロ-ブタジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエンおよびジイソブチレン、

—ハロゲン化ビニル、ハロゲン化アリルまたはハロゲン化ビニリデン、たとえば塩化ビニルまたは塩化ビニリデン、フッ化ビニルまたはフッ化ビニリデン、臭化アリルおよび塩化メタリル、

— スチレンおよびその誘導体、たとえばビニルトルエン、 α -メチルースチレン、 α -シアノメチルースチレン、ジビニルベンゼンおよびN-ビニルカルバゾール、

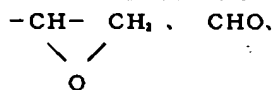
— ビニルエステル、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサティックアシッド (Versatic acid) の品名で市場で知られている酸のビニルエステル、ビニルイソブチレート、ビニルセンシオエート、ビニルサクシネート、ビニルイソデカノエート、ビニルステアレートおよびジビニルカーボネート、

— アリルエステル、たとえばアリルアセテートおよびアリルヘプタノエート、

— ハロゲン化されているか、またはされていないアルキルビニル、またはアルキル-アリルエーテル、たとえばセチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-クロロビニルエーテル、テトラ-アリルオキシエタン、

— ビニル-アルキル-ケトン、たとえばビニルメチル-ケトン、

— 不飽和酸、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、 α 20-クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびセネシオニックアシッド、それらの無水物およびそれらのエステル、たとえば、ビニル、アリル、メチル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル、ステアリルまたはセロソルブアク*



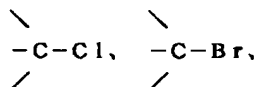
—SO₂—CH=CH₂、—NH—CO—CH=CH₂、

基であってもよい。あげてもよいこの型の単量体はヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタクリレート、たとえばエチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート、ポリアルキレングリコールのアクリレートおよびメタクリレート、アリルアルコール、アリルグリコレート、イソブテンジオール、アリルオキシエタノール、o-アリルフェノール、ジビニルカルビノール、グリセロール α -アリルエーテル、アクリルアמיד、メタクリルアמיד、マレアמיד、アクリルアמיד、N-(シアノエチル)-アクリルアמיד、N-イソプロピルアクリルアמיד、ジアセトンアクリルアמיד、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアמידおよびメタクリルアמיד、N-(アルコキシメチル)アクリルアמידおよびメタクリルアמיד、グリオキサール-ビス-アクリルアמיד、アクリル酸ナトリウムまたはメタクリル酸ナトリウム、ビニルスルホン酸およびスチレン-p-スルホン酸およびそれらのアルカリ塩、3-アミノクロトニトリル、モノアリル-アミノ、ビニルピリジン、グリシジルアクリレートまたはメタクリレート、アリルグリシジルエーテルおよ

*リレートおよびメタクリレート、ジメチルマレエート、エチルクロトナート、アシッドメチルマレエート、アシッドブチリタコナート、グリコールまたはポリアルキレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、たとえばエチレングリコールジメタクリレート、またはトリエチレングリコールジメタクリレート、ジクロロ-ホスフェートアルキルアクリレートおよびメタクリレート、たとえば、ジクロロ-ホスフェートエチルメタクリレート、ならびにビス(メタクリロイルオキシエチル)-アシッドホスフェート、

— アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロ-アクリロニトリル、2-シアノ-エチルアクリレート、メチレングルタロニトリル、ビニリデンシアナイド、アルキルシアノアクリレート、たとえばイソプロピルシアノアクリレート、トリスアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシランがある。

【0016】少なくとも1個のエチレン連鎖および少なくとも1個の反応性基、すなわち、他の単量体、他の化合物、または基質自身と反応し、網状組織を形成することができる基を有する化合物を単量体(d)として使用してもよい。これらの反応性基はよく知られており、極性基または官能基、たとえばOH、NH₂、NH-アルキル、COOMe (Me=アルカリ、またはアルカリ土金属)、SO₂H、



30 びアクロレインがある。

【0017】本発明の生成物は溶剤または溶剤の混合物、たとえば、アセトン、メチルエチルケトン、 γ -ブチロラクトン、メチルシクロヘキサノン、N-メチル2-ピロリドン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、ジアセトンアルコール、フェニルメチルカルビノール、イソホロン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、酢酸エチル、酢酸グリコール、エチレンまたはポリエチレングリコールモノメチルまたはモノアルキルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、トルエン、トリフルオロトルエン、トリクロロトリフルオロエタンの溶液で単量体を共重合させることにより、既知の方法でそれら自身を製造する。水と混合する溶剤、たとえばアセトンとイソプロピルアルコールを使用するのが好ましい。

【0018】操作は適当な重合触媒、たとえば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化サクシニル、2, 2'-アゾ-ビス-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾ-ビス-(2, 4-ジメチル-4-メトキシパレロニトリル)、4, 4'-アゾ-ビス-

(4-シアノベンタノイック) アシッド、アゾジカルボンアミド、 α -ブチルペルピバレートの存在で行う。使用する触媒の量は使用する単量体の合計重量に基づき0.01~5%、好ましくは0.1~1.5%で変えてもよい。

【0019】光開始剤、たとえばベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、または2-クロロチオキサントロンの存在でU、V、放射線源を使用して反応させることもできる。

【0020】反応温度は広い範囲で変えてもよく、すなわち室温から反応混合物の沸点までである。操作は好ましくは50°~90℃で行う。

【0021】もし、共重合体の分子量を制御するのが望ましければ、連鎖移動剤、たとえばアルキルメルカプタン、たとえばテルティオドデシルメルカプタン (tertio dodecylmercaptan)、 n -ドデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、四塩化炭素、トリフェニルメタンを使用することもできる。分子量に対し得られる値の因子である使用量は単量体の合計重量に基づき0.01%~3%、好ましくは0.05%~0.5%で変えてもよい。

【0022】共重合体の可能な塩の形成は強、または適度の強酸、または有機酸、すなわち解離定数または第1解離定数が 10^{-5} より大きい酸により造ることができる。たとえば塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、辛酸およびプロピオン酸をあげてもよい。好ましくは酢酸を使用する。

【0023】共重合体を塩に変える代わりに、適当な4級化剤、たとえば、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化ベンジル、トリメチルホスフェート、メチル p -トルエンスルホナート、により4級化してもよい。

【0024】もし、望むならば、得られた共重合体の溶液を重合溶剤、または別の溶剤、または溶剤と水の混合物で希釈してもよい。もし、望むならば溶剤または複数の溶剤を除去することにより共重合体を分離してもよい。

【0025】本発明の生成物により防油-および防水性にすることができる基質は主として紙、板紙および匹敵する材料である。他の非常に種々の材料、たとえば、セルロースまたは再生セルロース、天然、人造または合成繊維たとえば、木綿、セルロースアセテート、羊毛、絹、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタンまたはポリアクリロニトリル繊維に基づく織物または不織製品、皮革、プラスチック材料、硝子、木材、金属、磁器、メーソンリー、およびペンキ塗装表面をあげてもよい。

【0026】紙、板紙の場合には、本発明の共重合体の溶液は水性媒質で適用するが、もし、望むならば、溶剤

媒質または水と溶剤の混合物で、既知の技術、たとえば被覆加工 (coating、またはcovering)、含浸、浸漬、噴霧、刷毛塗り、フーラーディングまたは積層により主として適用する。

【0027】紙に本発明の生成物の水性溶液を、すでに仕上げ加工した支持体に表面的に、または全体に、すなわち紙ベースまたはバルブに適用してもよい。

【0028】かくして処理した支持体は室温で、またはより高い温度で単に乾燥し、もし望むならば支持体の性質により250℃まで上げることができる熱処理後、良い防油および防水性を示す。

【0029】共重合体を適用し、更に特別な効果を付与する基質に本発明の共重合体をよく固着させるために、支持体との網状化を助けることができる、ある種の助剤、重合体、熱縮合性生成物および触媒を添加することは時には有利である。そのようなものは尿素またはメラミン-ホルマリン縮合物または予縮合物、メチロールジヒドロキシエチレン尿素およびその誘導体、ウロン、メチロール-エチレン尿素、メチロールプロピレン尿素、メチロール-トリアゾン、ジシアジアミド-ホルマリン縮合物、メチロール-カーバメート、メチロール-アクリルアミド、またはメタクリルアミド、それらの重合体、または共重合体、ジビニルスルホン、ポリアミド、エポキシ誘導体、たとえばジグリシジルグリセリン、エポキシプロピル-トリアルキル (アリアル) アンモニウムハロゲン化物、たとえば、(2, 3-エポキシプロピル)-トリメチルアンモニウムクロリド、 N -メチル- N -(2, 3-エポキシプロピル) モルホリニウムクロリド、あるハロゲン誘導体、たとえばクロロ-エポキシプロパンおよびジクロロ-プロパノール、または極性化合物、たとえば、トリサルフェート-オキシエチルスルホニウム-ベタインのナトリウム塩、およびエチレングリコールのクロロメチルエーテルのピリジニウム塩をあげてもよい。

【0030】本発明により処理した基質の性能を評価するため、本発明者は次の試験方法を使用した。

【0031】防油性の試験または“キット値” (Kit value)

タッピ第50巻第10号152Aおよび153Aページ、スタンダードRC338およびUM511には、この試験が記載されており、この方法はヒマシ油、トルエンおよびヘプタンの混合物により基質の防油性を測定する。これらはこれら3つの生成物の量を変えて含有する。

【0032】

【表1】

| キット値 | ヒマシ油の量 | トルエンの量 | ヘプタンの量 |
|------|--------|--------|--------|
| 1 | 200 | 0 | 0 |
| 2 | 180 | 10 | 10 |
| 3 | 160 | 20 | 20 |
| 4 | 140 | 30 | 30 |
| 5 | 120 | 40 | 40 |
| 6 | 100 | 50 | 50 |
| 7 | 80 | 60 | 60 |
| 8 | 60 | 70 | 70 |
| 9 | 40 | 80 | 80 |
| 10 | 20 | 90 | 90 |
| 11 | 0 | 100 | 100 |
| 12 | 0 | 90 | 110 |

【0033】試験はこれら混合物の液滴を処理紙に静かに付着させることからなる。液滴を15秒間紙の上に放置し、紙または板紙を観察し、表面が茶色に変色することによって示される湿潤または浸透を記録する。紙に浸透しない、または紙を湿潤しないヘプタンの最も多い%を含有する混合物に該当する数字が紙のキット値であり、処理した紙の防油性の値であるとする。キット値が高ければ高いほど、紙はより良い防油性の紙である。

【0034】テレピン油試験

この試験はタッピー、スタンダードT454、ts66 (1966) に記載されている。

【0035】白色上等板紙の上に置いた試験する紙に酸で洗浄したフォンティンブリユウ砂 (Fontainebleau sand) 5gを付着させ、次いでルージュオルガノール (RougeOrganol) BS 0.5g/l で着色した無水テレピン油 1.1mlを砂にそそぐ。油の注入が終了した時、クロノメーター (chronometer) を開始させ、紙を上等板紙の上で30秒ごとに移動させる。上等板紙が汚染する瞬間に経過した時間を記録する。30分後では、試験はもはや意味がなく、試験した基質は卓越した性能を示すと評価できる。

【0036】試験は同じ紙の7枚の試料について行う。求めた値のうち最も小さい値から最も大きい値までを記録し、4番目の値を平均値とする。

【0037】防溶剤効果の測定方法

ルージュオルガノールBS 0.5g/l で着色した無水テレピン油に試験する基質の長方形試験片 (10cm×1cm) の長さ1cmを浸漬する。この浸漬は密閉した円筒形500mlびんに24時間行う。試験した基質の浸漬しなかった部分に着色した液体が上ることにより形成される汚染部分の表面積をmm²で測定する。

【0038】防水効果の測定方法

試験する基質の長方形試験片 (10cm×1cm) の長さ3cmをローダミンB 0.5g/l で着色した水に浸漬する。この浸漬は密閉した円筒形500mlびんで24時間行

う。浸漬していない試験基質の部分に着色液体が上ることにより形成される汚染部分の表面積mm²を測定する。

【0039】COBB試験

スウェーデン製紙工業 (Swedish Paper Industry) [プロジェクト (Project) P.C.A. 13-59] の中央研究所の試験に対し、委員会により編集されたCOBBおよびLOWE試験 (タッピースタンダードT441) は1cmの高さを支える紙の1平方mにより1分間で吸収された水の重量 (g) を測定することからなっている。

【0040】防油性試験

ある支持体について、防油性は表面張力がより弱い一連の油状液体により基質の非湿潤性を評価する "AATCC" テクニカルマニュアル (Technical Manual)、試験方法118-1972に記載されている方法により測定した [テキスタイル・リサーチ・ジャーナル (Textile Research Journal) 451ページ (1969年3月)]。

【0041】防水性試験

ある支持体について、防水性は "AATCC テクニカルマニュアル"、試験方法22-1971に記載されている方法により測定した。

【0042】次の実施例は本発明を説明するものであって、限定しようとするものではなく、部および%は特に示さなければ、重量部および%である。示した適用例において、絞り率 (discharging rateまたはexpression rate) の%は基質100部により保持された浴の重量 (x部) を示す。

【0043】

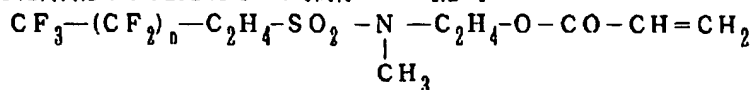
【実施例】

実施例 1

アセトン20.4部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート8部、N-ビニルピロリドン16部、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル0.8部および

【0044】

【化4】



13

【0045】(式中、nは3、5、7、9、11、13および15に等しく、それぞれの平均重量比が1:50:31:10:3:1:1である)を有するポリフルオロ単量体の混合物81.6部を、かきまぜ機、還流コンデンサー、温度計、窒素吹込管および加熱装置を備えている容量が1000容量部の反応器に仕込む。窒素気流中で75℃で15時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸8部を加える。混合物を75℃に2時間保持し、次いで室温まで冷却する。

【0046】かくして、本発明の共重合体の溶液(S₁)563部が得られる。この溶液は非揮発性材料18.8%を含有し、フッ素の比率は6.6%である。

【0047】実施例 2

2a/実施例1と同様な装置にアセトン19.2部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート8部、N-ビニルピロリドン21部、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル0.8部および実施例1と同じポリフルオロ単量体76.8部を仕込む。混合物を窒素気流中において75℃で15時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸8部を加え、75℃に更に2時間保持し、次いで室温まで*

14

*冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液(S₂)585部が得られる。この溶液は非揮発性材料18.2%を含有し、フッ素の比率は6%である。

【0048】2b/この重合体および実施例1で得られた重合体を次の生成物とフッ素が等しい量で比較試験する。

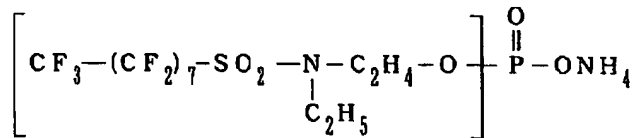
【0049】(A) 米国特許第4,147,851号の実施例1に従って製造した共重合体であって、実施例1に示されているポリフルオロ単量体の混合物85%とジメチルアミノエチルメタクリレート15%に基づく共重合体を造塩させ、N-酸化した共重合体。

【0050】(B) 米国特許第4,147,851号の実施例2に従って製造した共重合体であって、実施例1に示されたポリフルオロ単量体の混合物70%およびジメチルアミノエチルメタクリレート30%に基づく共重合体を造塩させ、N-酸化した共重合体。

【0051】(C) 米国特許第1,317,427号の実施例5に記述されている式

【0052】

【化5】



【0053】の多フッ素化アルコールのフォスフェート。

【0054】これらの生成物を非サイズ紙に適用し、その性質は次のとおりである。

【0055】繊維状組成物:

※

添加した助剤:

タ ル ク

15%

歩留り向上剤 [バイエル社のリタニノール

(Retaninol) E]

3%

紙の重量:

70~71 g/m²

紙の湿度:

4~5%

この目的に対し、サイズプレス用の5つの浴を調製し、それぞれはフッ素0.7 g/lを含有し、次の組成(g/l)を有している。

【0056】

【表2】

40

| 浴の組成 (g/l) | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 実施例1の溶液 S ₁ | 10.6 | | | | |
| 実施例2の溶液 S ₂ | | 11.6 | | | |
| 非揮発性材料16.6% およびフッ素 6.5% の共重合体の溶液 | | | 10.8 | | |
| 非揮発性材料15.3% およびフッ素 4.9% の共重合体Bの溶液 | | | | 14.4 | |
| 非揮発性材料35.7% およびフッ素18.8% の化合物Cの溶液 | | | | | 3.8 |
| 水 | 999.4 | 988.4 | 989.2 | 985.6 | 996.2 |
| 合 計 | 1030 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |

【0057】5枚の非サイズ紙をサイズプレスにより、それぞれをこれらの5つの浴で絞り率 (discharge ratio) 85%で処理する。110℃で90秒乾燥後、防油性、“防水性”効果および“防溶剤性”効果を示す* し、多少強度がすぐれた紙が得られる。それらの性質を、未処理紙の性質と比較し次の表に再分類する。【0058】

【表3】

| 性 質 | 浴 で 処 理 し た 紙 | | | | | 未処理紙 |
|----------------------------------|---------------|-------|-------|---------|-------|---------|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 5 | |
| 防油性 [キット値 (Kit value)] | 10 | 9 | 9 | 5 | 9 | 0 |
| テレピン油での試験 (分または秒) | 30分以上 | 30分以上 | 10分 | 30秒より短い | 30分以上 | 30秒より短い |
| “防水性”効果ぬれの表面積 (mm ²) | 36 | 50 | 207 | 477 | 700以上 | 700以上 |
| “防溶剤”効果ぬれの表面積 (mm ²) | 0 | 30 | 140 | 700 | 155 | 900以上 |

【0059】この表の結果を考察すると本発明の共重合体で処理した紙は卓越した防油性を有するのみならず、すぐれた“防水性”および“防溶剤性”効果を示すことを証明している。

【0060】2c/サイズプレス用の5つの浴を調製

し、それぞれはフッ素1g/lを含有し、そして次の組成 (g/l) を有している。

【0061】

【表4】

| 浴 組 成 | No. 6 | No. 7 | No. 8 | No. 9 | No. 10 |
|---|-------|-------|-------|-------|--------|
| 実施例1の溶液 S ₁ | 15.1 | | | | |
| 実施例2の溶液 S ₂ | | 16.6 | | | |
| 非揮発性材料16.6% およびフッ素 6.5% の共重合体Aの溶液 | | | 15.4 | | |
| 非揮発性材料15.3% およびフッ素 4.9% の共重合体Bの溶液 | | | | 20.4 | |
| 非揮発性材料35.7% およびフッ素18.8% の化合物Cの溶液 | | | | | 5.3 |
| 水 | 934.9 | 983.4 | 984.6 | 979.6 | 994.7 |
| 合 計 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |

【0062】重量77g/m²の非サイズアフノール (APNOR) VII 紙5枚を絞り率95%で、これら5つの浴によりそれぞれサイズプレスで処理する。110℃で90秒乾燥後、かくして処理した紙および1枚の未処*
 *理紙についてCOBB試験する。
 【0063】次の表に結果を再分類する。
 【0064】
 【表5】

| | 浴 で 処 理 し た 紙 | | | | | 未処理 紙 |
|-------|---------------|-------|-------|-------|--------|----------|
| | No. 6 | No. 7 | No. 8 | No. 9 | No. 10 | |
| COBB値 | 20 | 20 | 30 | 30 | 160 | 160 |

【0065】表の結果は本発明の共重合体で処理した紙 (No. 6および7の浴) は卓越したサイジング度を有することを示す。

【0066】実施例 3

アセトン25部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート12部、N-ビニルピロリドン3部、2, 2'-アゾビス-イソプロチロニトリル0.4部および実施例1と同じポリフルオロ単量体混合物100部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素気流中において75℃で17時間加熱し、次いで水165部、イソプロピルアルコール250部、および酢酸8部を加え、75℃に更に2時間保持し、次いで室温まで冷却する。本発明の共重合体の溶液 (S₃) 589部が得られる。この溶液は非揮発性材料19.1%を含有し、フッ素含有量は7.8%である。

【0067】実施例2bと同じ紙に同じ条件で、かつ同じ比率 (すなわち、浴11 当り溶液 S₃: 9g) で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

【0068】

防油性 (キット値) 9
 テレピン油試験 30分以上
 防水性効果

ぬれの表面積 40mm²

防溶性効果

ぬれの表面積 10mm²

実施例 4

アセトン20.5部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート13部、N-ビニルピロリドン5部、4, 4'-アゾビス- (4-シアノベンタノイック) アシッド0.8部および実施例1と同じポリフルオロ単量体の混合物82部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素雰囲気中において75℃に4時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸10部を加え、75℃に更に2時間保持し、室温まで冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液 (S₄) 580部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.2%を含有し、フッ素の含有量は6.5%である。

【0069】実施例2bと同じ紙に、同じ条件および比率 (すなわち、浴11 当り溶液 S₄: 10.8g) で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

【0070】

防油性 (キット値) 9
 テレピン油試験 30分以上

50 実施例 5

アセトン21.4部、イソプロピルアルコール46部、ジメチルアミノエチルメタクリレート10部、N-ビニルピロリドン10部、2, 2'-アゾ-ビス-イソブチロニトリル0.8部および実施例1と同じ多フッ素化単量体の混合物85.6部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素の雰囲気中において70℃で22時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸10部を加える。仕込物を70℃に更に1時間保持し、次いで室温に冷却する。

【0071】本発明の共重合体の溶液(S₁) 530部が得られる。この溶液は非揮発性材料19.1%を含有し、フッ素の含有量は7.1%である。

*

20
*【0072】溶液S₁、乾燥“漂白重亜硫酸塩”ペースト4gおよび水156gを混合し、フッ素0.03gを含有する水性ペーストを調製する。次いでこのペーストを“ラビッド コットン (Rapid Kotten)”機の鉢中で水4lにより希釈する。これを30秒かきまぜ、次いで減圧濾過する。かくして得られた紙集合体をラビッド-コットン機のプレートまたは厚板上において90℃で10分真空乾燥する。集合体で処理した1枚の紙が最後に得られ、次の表に未処理対照シートの性質と比較して示す性能を有している。

【0073】

*【表6】

| | 処理シート | 対照シート |
|--|-------|---------|
| 防油性 (キット値) | 10 | 0 |
| テレピン油試験 | 30分以上 | 30秒より短い |
| “防水性” 効果 ぬれの表面積 (mm ²) | 65 | 700以上 |
| “防溶性” 効果 ぬれの表面積 (mm ²) | 0 | 900以上 |
| COBB 値 | 29 | 168 |

【0074】実施例 6

実施例1の溶液S₁ 40部、ヘキサメチロールメラミンのトリメチルエーテルの予縮合体65%水溶液40部、乳酸4部および水916部からなるフーラーディン浴を調製する。異なる組成の3枚の布、アクリル繊維【ドラロン(Dralon)】布、ポリエステル繊維【ターガル(TERGA L)】布、およびポリエステル-木綿66/33の混紡布を、この浴で112%、87%および70%のそれぞれの※

※表示値になるようフーラー処理する。布をサーモコンデンサー(thermocondenser) BENZにより165℃で3分処理する。

【0075】かくして処理した布(T)の性質を次の表に未処理対照布(NT)と比較して示す。

【0076】

【表7】

| 性能試験 | ドラロン布 | | ターガル布 | | ポリエステル/木綿布 | |
|-------------------------------|-------|----|-------|----|------------|----|
| | T | NT | T | NT | T | NT |
| 防水性 (噴霧試験) 標準AATCC 22-1971 | 100 | 0 | 90 | 50 | 70 | 0 |
| 防油性 標準AATCC 118-1972 | 6 | 0 | 5 | 0 | 5 | 0 |

【0077】上記表の結果を考察すると本発明の共重合体で処理した布は非汚染性を有している、すなわち、リーン(lean)および脂肪性汚れを防止することができることを示す。

【0078】実施例 7

実施例2aの溶液S₁ 100g/m²を2枚の異なる皮

革に刷毛で適用し、それらを室温で24時間乾燥するまで放置する。次の表に示す性質によって示されるような著しい防油性および防水性を示す皮革が得られる。

【0079】

【表8】

| 性能試験 | 羊皮バサン(BASANE) (植物なめし) | | 白色ヤギ (クロムなめし) | |
|------------------------------|--------------------------|-----|------------------|-----|
| | 処理 | 未処理 | 処理 | 未処理 |
| 防水性(噴霧試験) 標準AATCC 22-1971 | 100 | 0 | 100 | 0 |
| 防油性 標準AATCC 118-1972 | 8 | 0 | 8 | 0 |

【0080】実施例 8

10*ペンタノイック) アシッド0.8部および下記の式

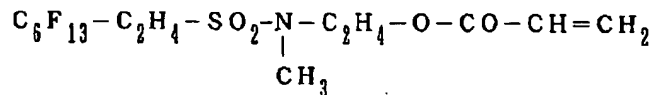
アセトン21.4部、イソプロピルアルコール9.0部、ジメ

【0081】

チルアミノエチルメタクリレート8部、N-ビニルピロ

【化6】

リドン1.2部、4,4'-アゾビス(4-シアノ-*



【0082】を有するポリフルオロ単量体85.6部を実施例1と同じ装置に仕込む。

※【0085】

【0083】仕込物を窒素気流中で70℃に10時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール205部および酢酸5部を加える。仕込物を70℃に更に2時間保持し、室温に冷却する。本発明の共重合体の溶液(S) 580部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.6%を含有し、フッ素含有量は6.5%である。

防油性(キット値) 9

テレピン油試験 30分以上

20 実施例 9

カシの木の厚板に実施例5に記述した溶液100g/m²を刷毛で被覆加工し、室温で24時間乾燥する。

【0084】実施例2bと同じ紙に同じ条件および比率(すなわち浴11当り溶液S:10.8g)で適用する時、この共重合体は次の性質を紙に付与する。

【0086】このように処理した支持体の防水効果を7つの次の溶液のそれぞれ数滴を木材の表面に付着させて測定する。

【0087】

※【表9】

| 防水効果の評価 | 試験溶液の組成(%) | |
|---------|------------|------------|
| 7 | 100 | 2-プロパノール |
| 6 | 50/50 | 2-プロパノール/水 |
| 5 | 30/70 | 2-プロパノール/水 |
| 4 | 20/80 | 2-プロパノール/水 |
| 3 | 10/90 | 2-プロパノール/水 |
| 2 | 5/95 | 2-プロパノール/水 |
| 1 | 2/98 | 2-プロパノール/水 |

【0088】評価は支持体を湿らせないイソプロピルアルコールが最も多い溶液の番号に該当する。この湿潤は液体が完全に浸透することにより、または液体と接触する表面が褐色になることにより示される。

りである。

【0091】

【表10】

【0089】防油効果は標準AATCC 118-1972の溶液を使用することにより測定する。それぞれの溶液の数滴を木材の表面に付着させる。評価は支持体中に浸透しないか、または液体と接触する表面が褐色になるのが見られない最も低い表面張力の溶液の番号に該当する。

| | 処理木材 | 未処理木材 |
|-----|------|-------|
| 防水性 | 6 | 0 |
| 防油性 | 6 | 0 |

【0092】実施例 10

【0090】未処理木材と比較し、その性質は次のとお

50 アセトン14.2部、イソプロピルアルコール4.5部、ジメ

チルアミノエチルメタクリレート3部、N-ビニルピロリドン40部、4, 4'-アゾービス(4-シアノペンタノイック)アシッド0.8部および実施例1と同じ多フッ素化単量体の混合物56.8部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素の雰囲気中において80℃で4時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール160部および酢酸2部を加える。仕込物を80℃で更に1時間保持し、室温に冷却する。本発明の共重合体の溶液(S₁)460部が得られる。この溶液は非揮発性材料21.2%を含有し、フッ素の含有量は5.5%である。

【0093】浴11当りフッ素が0.8g(浴11当り溶液S₁14.5g)の比率であることを除き、実施例2bと同じ紙に、同じ条件で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

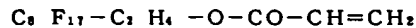
【0094】

防油性(キット値) 9
 テレピン油試験 30分以上

実施例 11

イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート4部、N-ビニルピロリドン6部、
 4, 4'-アゾービス(4-シアノペンタノイック)

*ク) アシッド0.4部および式



を有する多フッ素化単量体40部を実施例1と同じ装置に仕込む。

【0095】仕込物を窒素の雰囲気中において70℃に24時間加熱し、次いで水80部、イソプロピルアルコール100部および酢酸2部を加え、仕込物を80℃に更に1時間保持し、次いで室温に冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液(S₂)275部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.8%を含有し、フッ素の含有量は8.8%である。

【0096】溶液(S₂)10部および水990部からなるフーラーディング浴に重量200g/m²のポリエステルの不織材料(乾式)を絞り率250%でフーラードし、次いでBENZサーモコンデンサーにより165℃で3分乾燥する。

【0097】かくして処理した不織材料の性質を不織未処理対照材料と比較し、次の表に示す。

【0098】

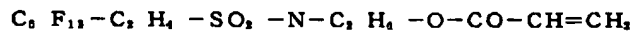
【表11】

| | 不織ポリエステル | |
|-------------------------------------|----------|-----|
| | 処 理 | 未処理 |
| 実施例9に示したように測定した防水性 | 5 | 2 |
| 防油性 標準 AATCC 118-1972 | 6 | 0 |
| “防水”効果 (ぬれの表面積mm ²) | 0 | 70 |
| “防溶剤”効果 (ぬれの表面積mm ²) | 20 | 250 |

【0099】実施例 12

アセトン21.3部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート14部、N-ビニルピロリドン

※ロリドン1部、4, 4'-アゾービス(4-シアノペンタノイック)アシッド0.8部および式



を有する多フッ素化単量体85部を実施例1と同じ装置に仕込む。

【0100】仕込物を窒素の雰囲気中において、70℃で6時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール160部および酢酸8部を加える。仕込物を70℃に更に1時間保持し、次いで室温に冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液(S₃)490部が得られる。この溶液は非揮発性材料20%を含有し、フッ素の含有量は7.8%である。

【0101】S₃10部および水990部からなるフーラーディング浴中で、重量46g/m²のセルロース性不織材料(湿式)を絞り率150%でフーラードし、次いでBENZサーモコンデンサーにおいて、165℃で3分乾燥する。

【0102】かくして処理した不織材料の性質を不織未処理対照材料と比較し、次表に示す。

【0103】

【表12】

| | 不織セルロース性材料 | |
|-----------------------------------|------------|---------|
| | 処 理 | 未 処 理 |
| 防 油 性 (キット値) | 9 | 0 |
| テルペン油試験 | 30分以上 | 30秒より短い |
| “防水”効果 (ぬれの面積 mm^2) | 10 | 700以上 |
| “防溶剤”効果 (ぬれの面積 mm^2) | 0 | 900以上 |

【0104】実施例 13

アセトン20.4部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート6部、N-ビニルピロリドン16部、エチレングリコールモノメタクリレート2部、4, 4'-アゾービス-(4-シアノーペンタノイック)アシッド0.8部および実施例1と同じ多フッ素化単量体81.6部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素雰囲気中において、80℃に4時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸6部を加える。仕込物を80℃に更に2時間保持し、次いで室温に冷却する。本発明の共重合体の溶液(S₁₀)583部が得られる。この溶液は非揮発性材料18.1%を含有し、フッ素の含有量は6.4%である。

【0105】実施例2bと同じ紙に、同じ条件および比率(すなわち、浴11当り溶液S₁₀11g)で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

【0106】

防油性(キット値) 9
 テレピン油試験 30分以上

実施例 14

アセトン18.4部、イソプロピルアルコール50部、t-ブチルアミノエチルメタクリレート8部、N-ビニルピロリドン16部、4, 4'-アゾービス-(4-シアノーペンタノイック)アシッド0.8部および実施例1と同じ多フッ素化単量体の混合物73.6部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素雰囲気中において80℃で6時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸4部を加え、次いで80℃に更に1時間保持し、次いで室温に冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液(S₁₁)560部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.3%を含有し、フッ素含有量は6%であ*



(式中、nは3、5、7、9、11、13および15に等しく、それぞれの平均重量比が1:50:31:10:3:1:1である)のポリフルオロ単量体の混合物33部を実施例1と同様の反応器に仕込む。窒素気流中で70℃で5

*る。

【0107】実施例2bと同じ紙に、同じ条件および比率(すなわち、浴11当り溶液S₁₁11.6g)で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

【0108】

防油性(キット値) 9
 テレピン油試験 30分以上

20 実施例 15

アセトン18.7部、イソプロピルアルコール50部、ジメチルアミノエチルメタクリレート12部、N-ビニルピロリドン10部、酢酸ビニル6部、4, 4'-アゾービス-(4-シアノーペンタノイック)アシッド0.8部および実施例1と同じ多フッ素化単量体の混合物74.7部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素雰囲気中において80℃で6時間加熱し、水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸12部を加え、80℃に更に1時間保持し、次いで室温に冷却する。本発明の共重合体の溶液(S₁₂)572部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.6%を含有し、フッ素含有量は5.9%である。

【0109】実施例2bと同じ紙に、同じ条件および比率(すなわち、浴11当り溶液S₁₂11.8g)で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

【0110】

防油性(キット値) 9
 テレピン油試験 30分以上

実施例 16

40 アセトン5部、イソプロピルアルコール40部、ジメチルアミノエチルメタクリレート4部、N-ビニルピロリドン8部、エチルメタクリレート5部、4, 4'-アゾービス-(4-シアノペンタン酸)0.4部および式



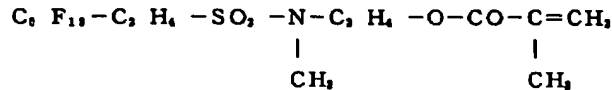
時間加熱し、次いで水62.5部、イソプロピルアルコール62.5部および酢酸4部を加える。混合物を70℃に2時間保持し、次いで室温まで冷却する。かくして、本発明の共重合体の溶液(S₁₃)220部が得られる。この溶液

は非揮発性材料21.8%を含有し、フッ素の含有量は9%である。

【0111】実施例2bと同じ紙に、同じ条件および比率（すなわち、浴11 当り溶液S₁₁15.5g）で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

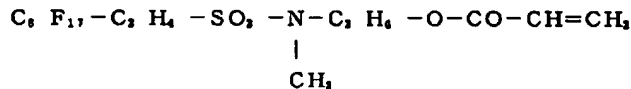
【0112】

防油性（キット値） 10



を有するポリフルオロ単量体32部を実施例1と同様の反応器に仕込む。窒素気流中で70℃で5時間加熱し、次いで水62.5部、イソプロピルアルコール62.5部および酢酸4部を加える。混合物を70℃に2時間保持し、次いで室温まで冷却する。かくして、本発明の共重合体の溶液（S₁₄）219部が得られる。この溶液は非揮発性材料22%を含有し、フッ素の含有量は6.3%である。

【0113】実施例2bと同じ紙に、同じ条件で、浴11 当りフッ素1.4gの比率（すなわち、浴11 当り溶液S₁₄22g）で適用する時、この共重合体は紙に次の性※20



を有するポリフルオロ単量体35部を実施例1と同様の反応器に仕込む。窒素気流中で70℃で6時間加熱し、次いで水62.5部、イソプロピルアルコール62.5部および酢酸5部を加える。混合物を70℃に2時間保持し、次いで室温まで冷却する。かくして、本発明の共重合体の溶液（S₁₅）225部が得られる。この溶液は非揮発性材料21.4%を含有し、フッ素の含有量は7.5%である。

*テレピン油試験 30分以上

実施例 17

アセトン5部、イソプロピルアルコール40部、ジメチルアミノエチルメタクリレート4部、N-ビニルピロリドン9部、エチルアクリレート5部、4, 4'-アゾビス-（4-シアノペンタノン酸）0.4部および式

※質を付与する。

【0114】

防油性（キット値） 10

テレピン油試験 30分以上

実施例 18

アセトン10部、イソプロピルアルコール40部、ジメチルアミノエチルメタクリレート7部、N-ビニルピロリドン8部、4, 4'-アゾビス-（4-シアノペンタノン酸）0.4部および式

【0115】実施例12と同じセルロース不織材料に、同じ条件で、ただし浴11 当りフッ素0.8gの比率（すなわち、浴11 当り溶液S₁₅10.7g）で適用する時、この共重合体は不織材料に次の性質を付与する。

【0116】

防油性（キット値） 8

30 テレピン油試験 30分以上

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 F 220/34 | MMQ | 7242-4J | | |
| 220/38 | MMU | 7242-4J | | |
| 226/10 | MNN | 7242-4J | | |
| C 0 9 D 133/16 | P F X | 7921-4J | | |
| 139/06 | P G L | 7921-4J | | |
| D 0 6 M 15/356 | | | | |
| D 2 1 H 17/34 | | | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.